

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11228136
PUBLICATION DATE : 24-08-99

APPLICATION DATE : 06-02-98
APPLICATION NUMBER : 10025947

APPLICANT : TOKYO GAS CO LTD;

INVENTOR : MATSUZAKI YOSHIO;

INT.CL. : C01F 17/00 H01M 8/02 H01M 8/10

TITLE : ION CONDUCTIVE OXIDE MATERIAL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To realize an ion conductive oxide material having high mechanical strength and to provide a fuel cell or the like high in durability.

SOLUTION: In the ion conductive oxide material composed of $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Ga}_{(1-y-z)}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_3$, the oxide ion conductive material is formed on the condition of $0 < x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$, and $0 < z \leq 0.4$. And an electrochemically acting member such as a cell is formed by laminating the oxide ion conductive material composed of $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Ga}_{(1-y-z)}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_3$ wherein $0 < x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$ and $0 < z \leq 0.4$ and an electrode material through a prescribed intermediate layer. As a result, the oxide ion conductive material is increased in mechanical strength and the durability of electrochemical devices such as a solid electrolyte type fuel cell using the same is improved.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228136

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 F 17/00

C 0 1 F 17/00

B

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-25947

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月6日

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 安田 勇

埼玉県久喜市北1-12-4-311

特許法第30条第1項適用申請有り 平成9年8月27日
社団法人電気化学会発行の「1997年電気化学秋季大会講演要旨集」に発表

(72) 発明者 松崎 良雄

東京都荒川区南千住3-28-70-901

(74) 代理人 弁理士 鈴木 弘男

(54) 【発明の名称】 酸化物イオン導電性材料

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度の高い酸化物イオン導電性材料を実現し、耐久性の高い燃料電池等を提供する。

【解決手段】 $La_{(1-x)}Sr_xGa_{(1-y-z)}Mg_yAl_zO_3$ からなる酸化物イオン導電性材料において、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 < z < 0.4$ として酸化物イオン導電性材料を構成した。又、 $La_{(1-x)}Sr_xGa_{(1-y-z)}Mg_yAl_zO_3$ 、かつ $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z < 0.4$ とした酸化物イオン導電性材料と、電極材料とを所定の中間層を介して積層して単電池等の電気化学的作用部材を構成した。これにより、酸化物イオン導電性材料の機械的強度を高くでき、これを用いた固体電解質型燃料電池等の電気化学的装置の耐久性を向上させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Ga}_{(1-y-z)}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_3$ からなる酸化物イオン導電性材料において、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 < z < 0.4$ としたことを特徴とする酸化物イオン導電性材料。

【請求項2】 $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Ga}_{(1-y-z)}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_3$ 、かつ $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z < 0.4$ とした酸化物イオン導電性材料に、電極材料を積層して構成した電気化学的作用部材において、前記酸化物イオン導電性材料と前記電極材料との間に所定の中間層を設けたことを特徴とする電気化学的作用部材。

【請求項3】 前記中間層を CeO_2 、系酸化物固溶体で形成したことを特徴とする請求項2に記載の電気化学的作用部材。

【請求項4】 前記酸化物イオン導電性材料を 900°C 以下で作動させることを特徴とする請求項2または3に記載の電気化学的作用部材。

【請求項5】 請求項2～4のいずれか1項に記載の電気化学的作用部材を用い、所定の酸化性ガスおよび還元性ガスを前記電気化学的作用部材に供給して発電作用を行なわせるように構成したことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸化物イオン導電性材料に関し、特に機械的強度が高く、耐久性と経済性に優れた酸化物イオン導電性材料及び、それを用いて形成した電気化学的作用部材に関する。

【0002】

【従来の技術】 酸化物イオン導電性材料は、蛍石型の結晶構造を有するジルコニアやセリア系の酸化物固溶体が最も一般的なものとして知られており、燃料電池、高温水蒸気電解、酸素センサ、電気化学的反応器、ガス分離膜、酸素ポンプなどの幅広い技術分野への応用が試みられている。

【0003】 ジルコニア系の酸化物イオン導電性材料としては、安定化ジルコニア、 $\text{ZrO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Sc}$)、 $\text{ZrO}_2 - \text{MO}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$) 等が知られており、又セリア系としては、セリア固溶体、 $\text{CeO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$)、 $\text{CeO}_2 - \text{MO}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) 等が知られている。

【0004】 一方、これら材料よりも高い酸化物イオン導電性を有するペロブスカイト型酸化物 LaGaO_3 の固溶体が近年提案され、燃料電池を含む各種用途に向けての応用のための基礎的検討が盛んになってきている。

【0005】 又、新たに提案された酸化物イオン導電性材料として、 $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Ga}_{(1-y)}\text{Mg}_y\text{O}_3$ において、 $x = 0.1 \sim 0.2$ 、 $y = 0.2$ とした組成物がある。これは、従来の上記材料よりも導電率が高く、又低温になるほどその効果が大きくなることが報告され

ており、低温作動固体電解質型燃料電池の電解質材料としての適用のための基礎的研究が現在進められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、 LaGaO_3 、系固溶体は、一般にイオン導電性は高いが、機械的な強度が十分でないという問題があった。酸化物イオン導電性材料の用いられ方のほとんどは、表裏面に組成の異なるガスを流通、接触させて反応を起こさせるものであり、仮にクラックや連通孔などが酸化物イオン導電性材料に生じると、それを介して表裏面のガスのリークが発生してしまう。ガスがリークすると、機器の機能を損ない、効率を著しく低下させるばかりでなく、機器全体の破損につながることもある。そのため、 LaGaO_3 、系固溶体からなる酸化物イオン導電性材料の機械的な強度の向上が必要とされている。

【0007】 また、従来のジルコニア系やセリア系の電気化学的作用部材、例えば燃料電池における単電池等に用いられていた電極材料は、 LaGaO_3 、系固溶体との反応性が高く、 LaGaO_3 、系固溶体を酸化物イオン導電性材料とした場合、従来と同様電極として利用することができないという問題があった。

【0008】 又、 $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Ga}_{(1-y)}\text{Mg}_y\text{O}_3$ においては、Gaの価格が高く、これを用いた場合製品価格が上昇してしまうという問題があった。更に、 LaGaO_3 、系固溶体からなる酸化物イオン導電性材料は、高温時にクリープ現象がみられ、長時間の安定した使用には不都合があった。

【0009】 本発明は、機械的な強度が高く、形状の安定性が得られ、かつ安価な酸化物イオン導電性材料、およびそれを用いた電気化学的作用部材を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、酸化物イオン導電性材料を次のように構成した。すなわち、 $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Ga}_{(1-y-z)}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_3$ からなる酸化物イオン導電性材料において、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 < z < 0.4$ とした。

【0011】 又、上記酸化物イオン導電性材料と電極材料とを組み合わせる構成する電気化学的作用部材において、酸化物イオン導電性材料と電極材料との間に中間層を設けることとした。又、かかる中間層を CeO_2 、系酸化物固溶体から形成した。

【0012】 更に、上記酸化物イオン導電性材料を用いた電気化学的作用部材の作動温度を 900°C 以下とした。又、上記条件を備えた電気化学的作用部材を用いて固体電解質型燃料電池を構成した。

【0013】 これにより、機械的強度が高く、耐久性があり、かつ低コストの酸化物イオン導電性材料、それを用いた電気化学的作用部材、及びそれらからなる製品を提供することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、発明の実施の一形態について説明する。

【0015】酸化物イオン導電性材料 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_3$ において、各金属成分の硝酸塩水溶液を $x=0.2$ 、 $y=0.2$ 、 $z=0.05$ 、 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 となるように混合し、スプレー熱分解法により成分の異なる原料粉末を6種類合成した。得られた粉末は、金型を用いて板状に一軸加圧成型した後、 2500 kgf/cm^2 の圧力で

静水圧プレスを行ない、その後空气中で 1350°C から 1450°C において3~12時間焼成した。

【0016】形成した焼結体から $4\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 40\text{ mm}$ の試験片を切り出し、室温において、JIS1601に準拠した4点曲げ試験を行ない、抗折強度、および弾性率を測定した。結果を図1に示す。図1に示すようにGaの一部をAlで置換することにより、室温における平均4点曲げ強度はいずれの範囲においても $z=0$ の従来品より向上していることがわかる。

【0017】また、 $z=0$ 、 0.05 、 0.10 の焼結体から $4\text{ mm角}\times 25\text{ mm}$ の長さの試料を切り出し、 O_2/Ar 混合ガス、および CO/CO_2 混合ガス中において、直流4端子法により 800°C で導電率の測定を行った。導電率は、図2に示すように、10のマイナス22乗 atm から1 atm の広い酸素分圧範囲において、酸素分圧に依存しない一定の値を示した。このことから、導電性は酸化物イオンの伝導支配になっているものと考えられる。更に、Gaの一部をAlに置換した場合、導電率の値に僅かな減少が見られるが、これは各種電気化学的作用部材への応用を妨げるほどのものではない。

【0018】尚、 x の値を0以上とすると、Laの一部がSrに置換され、その置換量に応じて結晶格子中の酸素が抜けるので、酸化物イオン導電性が向上する。一方、 x の値を0.2以上にするとSrがペロブスカイト型の結晶格子に入りきらず、導電性の低い第2相を生成することから x の値を0.2以上にすることは好ましくない。

【0019】又、 y の値を0以上とすると、Gaの一部がMgに置換され、その置換量に応じて結晶格子中の酸素が抜けるので、酸化物イオン導電性が向上する。一方、 y の値を0.2以上にするとMgがペロブスカイト型の結晶格子に入りきらず、導電性の低い第2相を生成することから0.2以上にすることは好ましくない。

【0020】更に、 z の値を増加させても、導電性等の低下はほとんど問題とならないが、 z の値を0.4以上とすると、Alによる置換量が増大し、導電性の低下が大きくなることから実用的ではない。

【0021】又、 $z=0$ とした組成物の粉末（従来製品、以下LSGMとする。）を、図3に示す組み合わせ

で、1:1のモル比で混合したものを空气中、 $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ において12時間アニールし、反応生成物等の有無を粉末X線回折法により分析した。その結果、LSGMは従来から固体電解質型燃料電池の空気極材料として一般的に用いられてきたLSM($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$)とLSC($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$)とは反応しないことが明らかになり、このことは、空気極材料として従来品を使用できることを意味する。

【0022】一方、従来から一般的に用いられてきた $\text{NiO}/8\text{YSZ}$ 系燃料極材料に関しては、 NiO 、 8YSZ ($8\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$)のいずれもLSGMと著しく反応し、別の化合物を生成したことから、これらをそのままの状態ではLaGaO₃系材料用の電極として適用はできなかった。

【0023】しかるに、LSGMとSDC($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$)との組み合わせは、一部の成分間に固溶が認められるが、反応生成物は認められていない。この結果と、SDCと NiO と 8YSZ とを混合して製造した固体電解質型燃料電池用の燃料極が正常に機能しているという事実から、SDCからなる中間層を配置すれば、 $\text{NiO}/8\text{YSZ}$ 系材料をLaGaO₃系材料用の電極として適用可能と判断できる。又、SDCはLSMやLSCとの間にも反応生成物を生じていないことから、空気極側の中間層としても利用することができる。すなわち、中間層を電解質材料の表裏片側にのみ設けても、両側に設けるようにしてもよい。

【0024】更に、上記例では、 $z=0$ 、すなわちAlを含まない例で説明したが、 z を0以上、すなわちAlにより置換した場合であっても同様な効果が得られる。

【0025】又、 $x=0.2$ 、 $y=0.2$ 、 $z=0$ 、 0.10 、 0.40 の各組成物の焼結体を上記実施の形態に記載した方法により形成し、これから $4\text{ mm角}\times 20\text{ mm}$ の長さに切り出し、3種類の試料を製造した。この試料を焼結アルミナを標準試料とする差動型ディラトメータにセットし、長さ方向に30グラム重の一定加重をかけた状態にし、空气中 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で200時間寸法の経時変化を計測した。

【0026】結果は、温度を 1000°C とした場合、従来製品では0.18%の収縮が発生したが、 $z=0.10$ では、0.11%であり、 $z=0.40$ の場合は、0.05%であった。更に、実験温度を 900°C とした場合には、いずれの試料にもほとんど収縮は発生しなかった。

【0027】このことから、 1000°C の使用であってもAlを10%以上含む場合は変形が少なく、しかも、 900°C 以下の場合には、いずれも変形が見られないことから、これら酸化物イオン導電性材料から構成した電気化学的作用部材を 900°C 以下で作動させることにより、機械的信頼性を大幅に向上させることができる。

【0028】

【実施例】上記酸化物イオン導電性材料から構成した電気化学的作用部材を用いて構成した固体電解質型燃料電池について説明する。

【0029】燃料電池は、上記酸化物イオン導電性材料を電解質材料とし、電極を従来のNiO/8YSZ系材料に用いられていた電極とし、これら酸化物イオン導電性材料と電極との間にCeO₂系の中間層を介在させる電気化学的作用部材から構成し、約800℃で作動させた。この燃料電池は、比較的低温の作動温度において良好な発電作用を有し、かつ優れた耐久性を発揮した。

【0030】

【発明の効果】本発明の酸化物イオン導電性材料によれば、電気化学的性質に劣化をおよぼすことなく、機械的強度を向上でき、かつGaの使用量を減少できることか*

【図1】

組成	4点曲げ強度 ¹⁾ [MPa]	導電率 ²⁾ [S/cm]	高温収縮率 ³⁾ [%]
z=0 (従来技術)	120±22	0.11	0.18
z=0.05	132±13	0.043	-
z=0.10	136±15	0.081	0.11
z=0.20	165±7	-	-
z=0.30	134±11	-	-
z=0.40	149±16	-	0.05

1) 室温において測定

2) 800℃において測定

3) 1000℃において200時間保持した後の寸法収縮率

【図3】

	LSM	LSC	NiO	8YSZ	SDC
LSGM	◎	◎	×	×	○
SDC	◎	○	△	△	△

◎：反応生成物なし。成分の固溶なし。

○：反応生成物なし。一部の成分の固溶あり。

×：反応生成物あり。

材料略号

LSGM : La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃

LSM : La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃

LSC : La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃

8YSZ : 8mol%Y₂O₃-ZrO₂

SDC : Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}

*らコストを低減できる。又、中間層を用いることにより、従来用いられていた電極を利用することができる。

【0031】また900℃以下で作動させることにより、クリープの発生を抑制し、長時間の安定した作動が得られる固体電解質型燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化物イオン導電性材料の実験結果を示す図である。

10 【図2】本発明の酸化物イオン導電性材料の実験結果を示す図である。

【図3】本発明の酸化物イオン導電性材料の実験結果を示す図である。

【符号の説明】

【図2】

